

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-79168

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
B 0 1 J 19/00	N	9151-4G		
	19/12	H 9151-4G		
C 0 7 B 63/00	E	7419-4H		
C 0 8 F 2/18	MBJ	7442-4J		
2/18	MDM	7442-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 9(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 (22)出願日  特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年3月28日～ 3月31日 社団法人応用物理学会主催の「1992年春季第 39回応用物理学会関係連合講演会」において文書をも って発表	(71)出願人 592191243 笠井 均 宮城県仙台市青葉区川内山岸敷67 (71)出願人 592191254 及川 英俊 宮城県仙台市若林区南小泉3-7-10- 508 (71)出願人 592191265 小野 路道 宮城県仙台市泉区浮籠2-17-14
---	--

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機超微粒子の製法

(57)【要約】

【目的】エレクトロニクス分野の材料として利用可能な有機超微粒子の提供。

【構成】良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の良溶媒中に混入し、粒径： $\mu\text{m}$ 以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子の製法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径1μm以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子の製法。

【請求項2】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径50.0nm以下の中結晶または会合体からなる有機超微粒子の製法。

【請求項3】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、ガムラ爆、電子線、X線または光線を照射することを特徴とする請求項1または2に記載の有機超微粒子の製法。

【請求項4】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、荷電調整剤を添加して酸性度を変化することを特徴とする請求項1、2または3に記載の有機超微粒子の製法。

【請求項5】 前記有機材料の溶媒に界面活性剤を配合することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機超微粒子の製法。

【請求項6】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、熱処理して粒径を変化することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機超微粒子の製法。

【請求項7】 前記有機材料がπ（パイ）電子共役系を有する分子中に2個以上の2重結合または3重結合を有する分子であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機超微粒子の製法。

【請求項8】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径1μm以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子を形成し、該有機超微粒子の表面を他の材料で被覆またはマイクロカプセル化することを特徴とする有機超微粒子の製法。

【請求項9】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径1μm以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子を形成する方法において、前記有機超微粒子が非線形光学材料、色素、生理活性物及びこれらと分子結合または結合可能な化合物とすることを特徴とする有機超微粒子の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種エレクトロニクス、医薬品等広範な分野に適用できる有機超微粒子の製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年のマイクロエレクトロニクスの進歩により、従来のハルクまたは分子サイズの中間領域を構成するナノメーター（nm）スケールの超微粒子の材料に対する要求が急増している。上記の微結晶は、特異な

表面構造に基づく触媒効果、サイズ効果による光物理性、非線形光学特性等の極めて興味深い様々な性質を発現する。これまで、エレクトロニクス、触媒及び非線形光学の分野への適用を意図して、無機半導体、金属及びセラミックスの微結晶の製法が検討されてきた。

【0003】 無機材料の微結晶は、一般に電気炉、アーチ炉、プラズマ炉等の気相法またはソリーストライク、スプレートライク等の液相法で調製されてきた。しかし、より高機能が期待される有機材料の微結晶は、これまで不活性ガス中で蒸発させる気相法が数例あるに留まっていた。

【0004】 例えば、豊田著、機能材料 第7巻 6号 44～49頁（1987年6月号）には、アントラゼン、ヒレン、フタロシアン等の低分子環状化合物、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等のホリマ微粒子の気相成長法が記載されている。また、八浦ほか著、表面科学 第6巻 5号 434～439頁（1987年）には、ステアリン酸カルシウムの気相法による微粒子作成の記載がある。

【0005】 しかし、気相成長法には、（1）高温を要すること、（2）分子量10,000以下程度の低分子化合物に限られること、等の本質的な制約がある。一般に有機材料は耐熱性が低く劣化し易いため、この方法の適用には限度があり、また、気相法では結晶化度、分子量等を特定の範囲に規定することが難しく、応用する上で問題を生し易い。そのため、より効率的な製法が望まれていた。

【0006】 一方、有機物を含む各種材料の微粒子の製法としては、化学的凝縮法が知られており、例えば、B. サーケンス著、下忠訳、「ロジカル化学」、20頁及び256頁（1967年培風館出版）には、イオウを無水アルコールに溶解後、水中に注ぎ入れる方法、カロチンをアセトンに溶解後同様に水中に注ぐ方法等が開示されている。しかし、上記を除く大半は無機材料に関するもので、実用上、有意義な機能性有機材料、特に、その結晶性微粒子については何らの報告もなされていなかった。

【0007】 また、高分子微粒子を界面活性剤の存在下で重合して得る乳化重合と称される方法があるが、機能性の点で特長の少ないアクリル樹脂、スチレン樹脂等の非晶質用高分子類に限定され、同時に製造時の制約から少量の乳化剤の内部への混入が避けられず、均一良質の微粒子は得られなかった。

【0008】 他方、通常の溶媒に溶解しないアントラゼン、ニンニン顔料等の有機顔料を半ば反応させ、微溶に溶解後、水中に分散、混練して微小粒子を得るアントラゼンディング法か、例えば、上、日、モーゲ（Moser）著「サルファロシアニンス（The Phthalocyanines）」第1巻、35～37頁（1983年）丸山フレス出版）に開示されている。これは、多品目の顔料微粒子を得る特殊方法であり、強酸を用いるために適用できる材料の種

類が限定され、かつ、一般に純度が低下するため機能性の点で有為な殆どの有機材料には用いることできなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、用途に応じた望ましい範囲の分子量、結晶化度、粒径を制御した有機超微粒子の製法を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、実用上有用なπ電子共役系を有する共役系分子及び高分子、色素分子、光導電材料、光記録材料、光学材料、非線形光学材料、導電材料、遮光材料等の機能性有機材料の超微粒子の製法を提供することにある。

【0011】更に、本発明の他の目的は、粒径が1μm以下、特に、500nm以下の有機超微粒子の製法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明の要旨は次のとおりである。

【0013】(1) 良溶媒に溶解した有機材料の溶液を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径1μm以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子の製法。

【0014】(2) 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径5

00nm以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子の製法。

【0015】重合または会合可能な有機高分子をノマまたはその溶液を、該有機高分子モノマーの貧溶媒中に分散後、活性電子線、X線または紫外線等の光を照射あるいはアミン等の酸性度変化剤の配合により、必要とされる重合または会合形成を行う方法も含まれる。

【0016】また、前記有機材料の溶媒中に界面活性剤等の荷電調整剤を添加して酸性度を変化することにより必要とされる重合または会合形成を行うことにより有機超微粒子を得る方法も含まれる。

【0017】前記有機材料がπ電子共役系を有する分子中に2個以上の2重結合または3重結合を有する分子からなる有機超微粒子であってもよい。

【0018】次に、本発明において用いられる化合物の例を以下に示す。これらは、非線形光学、色素、生理活性物等の分野で有用な化合物である。なお、本発明はこれらの材料に限定されるものではない。

【0019】(1) 次式で示されるシアセチレン系化合物、及びそれらを重合して得られるポリシアセチレン系化合物

【0020】

【化1】

5



6

[但し、 $R^1, R^2 : -(CH_2)_3COCONHCH_2COOCH_2H$ ]

$R^1, R^2 : -(CH_2)_3COCONH(CH_2)_nCH_2$

$R^1, R^2 : -CH_2OSO_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2$

$R^1, R^2 : -CH_2Cl$

$R^1, R^2 : -CH=CH-\text{C}_6\text{H}_4-$

$R^1, R^2 : -\text{C}_6\text{H}_4-$   
 $\text{NHCO(CH}_2)_n\text{CH}_2$

$R^1, R^2 : -\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}-\text{F}-n\text{-Bu}$

$R^1 : -H, R^2 : -(CH_2)_nCOOH$

$R^1 : -\text{C}_6\text{H}_5, R^2 : -(CH_2)_nCOOH$

$R^1 : -N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5, R^2 : -CH_2OH$

$R^1 : -\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2, R^2 : -\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOR}^3$

$R^1 : -(CH_2)_nCH_3, R^2 : -(CH_2)_mCOOH$

$R^1 : -(CH_2)_nCH_3, R^2 : -(CH_2)_mCOOH$

$R^1 : -(CH_2)_nCH_3, R^2 : -(CH_2)_mOH$

$R^1 : -(CH_2)_nCH_3, R^2 : -(CH_2)_mNH_2$

$n, m$  は 1 ~ 20 の整数、 $R^3$  は 低級アルキル基を示す。]

【0021】(2) 次式で示されるジエン系化合物、及

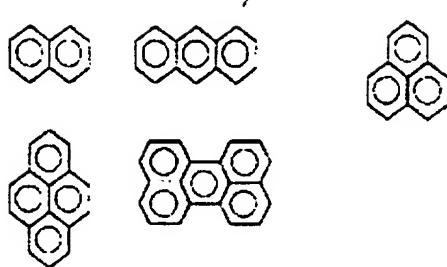
\* 【0022】  
 びそれらを固相重合して得られる高分子化合物

\* 【化2】



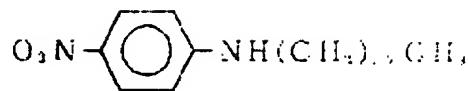
【0023】(3) 次式で示される多環芳香族化合物

【0024】



\*【0026】

【化4】



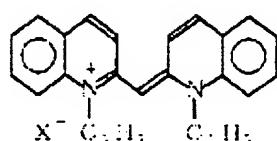
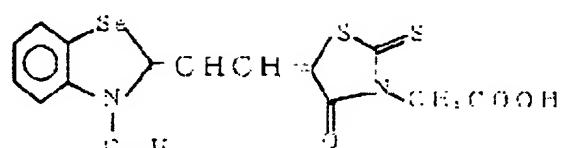
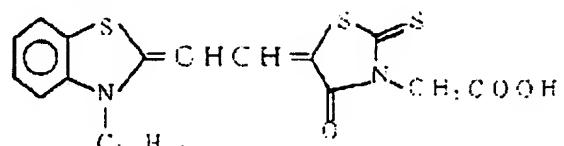
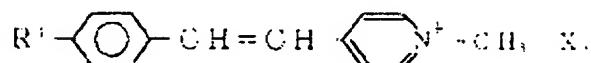
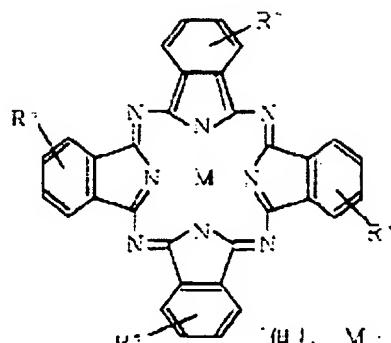
【0027】(5) 次式で示される色素化合物

【0028】

【化5】

【0025】(4) 次式で示される長鎖化合物

\*

(但し、X<sup>-</sup> : Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)(但し、X<sup>-</sup> : Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>C--SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)R<sup>1</sup> : RO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>, NC- (Rは低級アルキル基)。

(但し、M : H, Zn, Cu, Cd

R<sup>1</sup> : -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>--OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)

【0029】本発明の製法としては様々な手法が適用できる。典型的なものに下記のエタノール法、溶融法などがあるが、本発明には溶媒変化等容易に類推できうる多様な変形があり、これらは全て本発明に包含される。

【0030】エタノール法では、目的とする試料化合物のエタノール溶液をシリング、注射器等の注入手段により攪拌している水中に滴下し、必要に応じ界面活性剤を

添加して以下の処理を行う。例えば、ジアセチレンモノマー及びその誘導体を試料化合物とする場合は、紫外線(UV)を照射して重合し、対応するポリシアセチレン及びその誘導体高分子の超微結晶粒子を得る。

【0031】また、シアニン色素分子を試料化合物とする場合は、アミンによる処理を行い、対応する色素のJ-結合体の超微結晶粒子を得る。ここで、望ましい性状

しかし、小規模な試験では成功する。  
〔0.3.8〕本発明における溶媒としては、水、アルコール類、ケトン類、エスチル類、芳香族、ハロゲン化物等様々なものが使用できる。有機溶剤の溶解度を測定する方法、有機溶剤の溶液を有機溶剤中に注入する方法としては、シリシスによる方法がある。注入の方法としては、シリシスによるのが簡便で好ましいが、注入速度、溶解性、濃度、搅拌状態を満足する方法であれば打に限定しない。  
分散度の処理としては、紫外線、電子線等による光重合、熱重合、またはアミン等による酸性抑制剤等の添加の技術が適用できる。

〔0.3.9〕一方、溶媒法では、試料化合物の結晶性を水中で復元、超音波振動を加えながら分散した状態で加温をすれば、次いで冷却することにより結晶性結晶性を得る。この時、水量、保持時間、超音波振動の有無、搅拌速度、冷却速度等の最適範囲を選定する。  
〔0.4.0〕本発明の有機酸性物質は、それを自身、他の材料の酸性物質中に分散、他の材料との混台、あるいは溶媒として使用することができる。また、分散の方法はアクリル酸としての高分子、カラス、半導体、アル

ホリ、アルミニウム、アルミニウム合金等を用いて測定し、これに500mlの上記4-B-C-MG溶媒をマイクロシリニシを用いて滴下した。滴下開始直後から白色の沈殿が形成するが、更に、操作しつゝ数分で全量を滴下し分散液となる。少量の該分散液を石英セルに移し、滴定水銀灯を照射して光重合した。照射時間は、1.3.5.20分の4種類である。  
〔0.0.4.7〕得られたシリシアセテレン微粒の吸収スペクトルを図1に示す。0.27及び7.30μに吸収极大を示し、シリ-4-B-C-MG高分子であることが確認できた。6.270μの個人は、照射時間と共に増加するするもの、3分の時を最大として、以降減少した。  
照射後の50を走査して顕微鏡(SEM)で観察したところ、14.2μに次ぎ10.0~20.0μのシリカの立方体ないし直方体形状の良好な微結晶粒子が形成されていることを確認した。なお、図3は図2のSEM写真的拡大図である。  
〔0.0.4.8〕なお、照射時間20分の場合のSEMによる粒子形状の観察結果では、3分の場合に比へその形状がやや不明瞭となる。これと、過剰な紫外線照射による

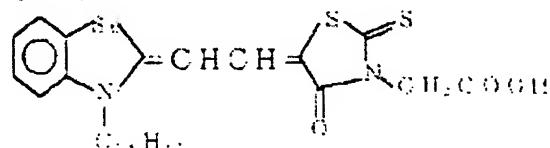
て重合終了後の高分子粒子の表面層が一部解離したものと見受けられる。

【0040】〔実施例2〕前記〔実施例1〕と同様にして4-BCMUの溶液を作製し、ジェット流状に急激に純水中に噴射して、紫外線照射したところ、粒径約20nmのポリ-4-BCMU微結晶粒子を得た。得られた高分子微粒子のSEMで観察したところ、粒径約20nmのサイズの立方体ないし直方体形状の良好な微結晶が形成されていることを確認した。

【0050】〔実施例3〕下記〔化7〕で示すメロシアニン色素MC5e-C18〔3-カルボキシメチル-5-[2-(3-オクタデシル-2-ベンソセナゾリニリデン-エチリデン-ロータニン)]〕をエタノール溶液から水中に分散し、アミン処理してJ-会合体の微粒子分散体を製造した。

【0051】

〔化7〕



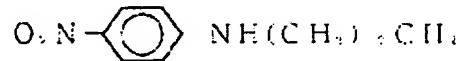
【0052】図4はアミンの処理時間を0、100、200及び400分と変化した時の吸収スペクトルの変化を示すグラフである。アミン添加により、明瞭なJ-会合体の鋭い吸収極大が出現する。ところが、その分散液の性状は色素溶液と殆ど変わらず、SEMによる観察の結果、極めて超微粒子に分散し、粒径約20nmのサ

\* 4スの立方体ないし直方体形状の良好な微結晶が形成されていることを確認した。

【0053】〔実施例4〕下記〔化8〕で示す星鎖化合物PNA-C18〔N-オクタデシル-4-エトロアミン〕を実施例3と同様にして超微粒子化した。得られた微粒子のSEMによる観察の結果、極めて超微粒子に分散し、約100～300nmのサイズの直方体形状の良好な微粒子が形成されていることを確認した。

【0054】

10 〔化8〕



【0055】

【発明の効果】本発明により、各種エレクトロニクス、医薬品等の広範な分野に適用できるJ-会合の有機超微粒子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の有機微結晶粒子のJ-吸収スペクトルである。

20 【図2】実施例1の有機微結晶粒子のSEM写真である。

【図3】図2の有機微結晶粒子のSEM写真的模写図である。

【図4】実施例3の有機微結晶粒子のUV吸収スペクトルである。

【符号の説明】

1…微結晶粒子、2…ガラス基板

【図1】

【図2】

図 1

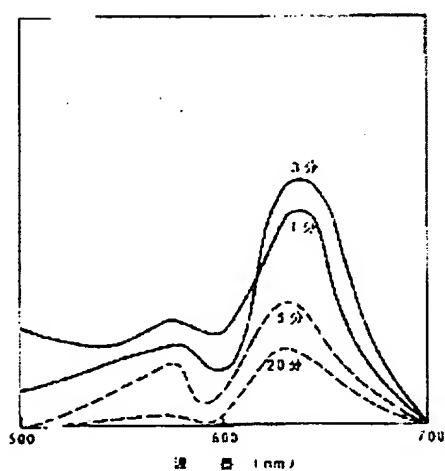
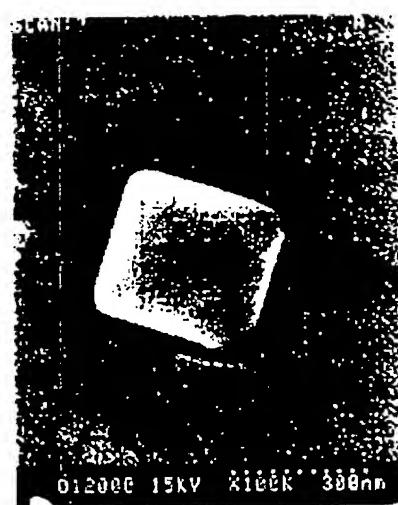


図 2



404 (71)出願人 000005108  
株式会社日本立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
(74)上記5名の代理人、代理人、面接人、明太、(外1名)  
)

(71)出願人 0300061144  
工業技術院長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番157  
(74)上記1名の指定代理人、工業技術院院長工作工業技術  
研究所所長、(外2名)

(71)発明者 宮崎県仙台市青葉区川内山屋敷67  
(72)発明者 及川 英俊  
宮崎県仙台市岩手区南小泉3 7 10  
503  
(72)発明者 小野 勝道  
宮城県仙台市泉区新館2-17-14

(72)発明者 岡田 修司  
茨城県つくば市竜真1丁目1番4 工業技術  
院 精進高分子材料研究所内  
茨城県つくば市竜真1丁目1番4 工業技術  
院 精進高分子材料研究所内  
信次  
(72)発明者 南 信次  
茨城県つくば市竜真1丁目1番4 工業技術  
院 精進高分子材料研究所内  
ハリ シンク ハルワ  
(72)発明者 水城忠日立市久慈町462番地 株式会社日  
立製作所日立研究所内  
向田 敦  
(72)発明者 茨城県日立市久慈町462番地 株式会社日  
立製作所日立研究所内  
向尾 駿夫  
(72)発明者 茨城県日立市久慈町462番地 株式会社日  
立製作所日立研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**